



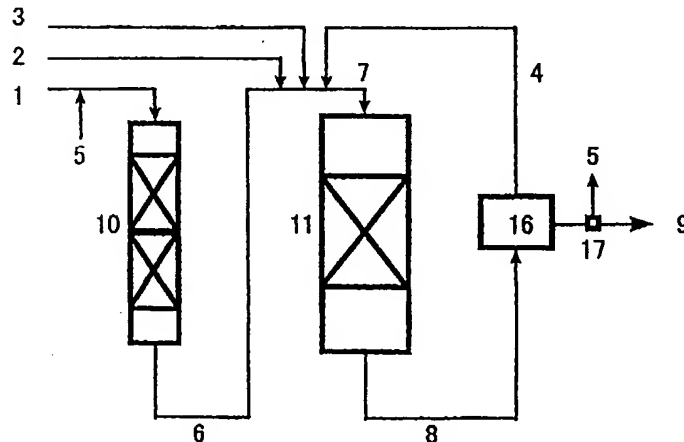
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 B01J 23/46, 23/89, C01B 3/40, C10K 3/02		A1	(11) 国際公開番号 WO99/64150
			(43) 国際公開日 1999年12月16日(16.12.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03002		(81) 指定国 AU, CA, CN, ID, KR, NZ, RU, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)	
(22) 国際出願日 1999年6月4日(04.06.99)			
(30) 優先権データ 特願平10/160219 1998年6月9日(09.06.98) JP 特願平10/198288 1998年7月14日(14.07.98) JP		添付公開書類 国際調査報告書	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO., LTD.)(JP/JP) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP)			
(72) 発明者; および			
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 福永哲也(FUKUNAGA, Tetsuya)(JP/JP) 〒299-0293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba, (JP)			
(74) 代理人 弁理士 東平正道(TOHEI, Masamichi) 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内 Chiba, (JP)			

(54)Title: CATALYST AND PROCESS FOR REFORMING HYDROCARBON

(54)発明の名称 炭化水素改質用触媒および炭化水素の改質方法



(57) Abstract

A catalyst comprising a zirconium carrier having ruthenium thereon and a catalyst comprising an inorganic oxide carrier having zirconium and ruthenium thereon. These catalysts can be used for carrying out an autothermal reforming reaction with a high conversion and carrying out a reforming reaction using carbon dioxide with a high yield of carbon monoxide and with reduced accumulation of coke while maintaining a stable catalyst activity over a long period of time.

(57)要約

ジルコニウム担体にルテニウムを担持した触媒、無機酸化物担体にジルコニウム及びルテニウムを担持した触媒は、各種の炭化水素のオートサーマルリフォーミング反応において高い転化率を示し、また炭酸ガスによる改質反応において高い一酸化炭素収率を示すと同時に、コークの蓄積が少なく長時間に渡り安定した性能を維持することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シェラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	NE ニジェール	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NL オランダ	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NO ノールウェー	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NZ ニュー・ジーランド	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	PL ポーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DK デンマーク	KR 韓国		

## 明 細 書

### 炭化水素改質用触媒および炭化水素の改質方法

#### 技術分野

本発明は、炭化水素の改質に用いる触媒に関する。さらに詳しくは、ルテニウム、ジルコニウム系の炭酸ガスによる炭化水素改質用触媒とその製造方法、およびこれを用いた炭化水素の改質方法に関する。また本発明は、ルテニウム、ジルコニウム系のオートサーマルリフォーミング触媒とその製造方法、およびこれを用いた水素または合成ガスの製造方法に関する。

#### 背景技術

炭化水素等の有機化合物を改質して合成ガスや水素を製造する技術は各種知られている。とくにスチームを用いた炭化水素のスチームリフォーミングは多くの技術が実用化されている。これらは、ニッケル系の触媒を用いメタン、LPG、ナフサ等を原料として、主に水素製造やメタノール用の合成ガス製造に用いられている。

通常のスチームリフォーミングによる炭化水素の改質は、大きな吸熱反応を伴い工業的に実施する場合は外部からの熱の供給が技術的な問題であった。とくに工業的に用いられているニッケル系の触媒を用いた炭化水素のスチームリフォーミングは、600℃～900℃の高温での著しい吸熱反応である。例えばメタンのスチームリフォーミングにおいては700℃前後の高温で49.3 kcal/molの吸熱反応となる。このために、反応器や熱回収システムに各種の工夫がなされているが、

熱回収や設備の簡素化という点で本質的な解決策とは言えない。

一方、炭化水素の部分酸化により合成ガスや水素を製造する技術がある。重質炭化水素、たとえば減圧残油を高温で酸素により部分酸化して合成ガスや水素を製造する技術がすでに実用化されている。また、スチームリフォーミングと同程度の温度で、ジルコニア、ルテニウム系触媒を用いたメタンの部分酸化による合成ガスの製造方法が研究されている（特開平05-221602）。これらの部分酸化法による炭化水素の改質は逆に酸化熱の除去が問題となり、反応の安定性および省エネルギーの観点から更なる検討が必要である。

以上の観点から、炭化水素等の合成ガス製造原料を、酸素で部分酸化すると同時にスチーム等のリフォーミングガスでリフォーミングすることにより、反応熱のバランスを取りながら合成ガスを製造する方法（オートサーマルリフォーミング）が検討されている。

従来、オートサーマルリフォーミング用の触媒としては、ニッケル系触媒を主に、白金、パラジウム系触媒などが検討されている。しかしながら、これらの触媒は、触媒上へのコーク蓄積の問題等が指摘されており（Int. J. Hydrogen Energy Vol. 8, p539-548, Hydrogen Energy Progress 4, vol. 1, p33-45）、触媒上へのコーク蓄積の問題が比較的少ないメタンを原料とした研究が主となっている。また銅系触媒等を用いてメタノールを酸素およびスチームにより改質し、合成ガスを製造する研究も進められている（特開平06-256001, 特開平06-279001）。

また反応そのもの以外に、熱のバランスを考えた反応器システム等の検討も進められている（Journal of Power Sources 61 (1996) p113-124, Hydrocarbon P.

rocessing, March 1994, p 39-46, 特開平07-057756)。

一方、近年、地球温暖化の原因物質として炭酸ガスが注目されており、これを固定化し、原料化するため、炭酸ガスを用いて炭化水素を改質し、得られる合成ガスを原料としてさらにメタノール、合成ガソリン、エーテル類などへの転換する方法が研究されている。また、炭酸ガスを含む天然ガス田は多くあり、これを分離除去することなく有用物質とできる炭酸ガスを用いた炭化水素改質技術が検討されている。しかしながら、炭酸ガスを用いて炭化水素を改質する技術は十分に実用化できる段階とはなっていないのが現状である。

例えばA. T. Aschroftらは、アルミナ担体にNi、Pd、Ru、Rh、Irを担持した触媒を用いて、炭酸ガスによるメタンの改質反応に対する触媒活性を評価している。触媒活性はIrが相対的に優れているが実用化できる段階ではない。また、触媒上へのコーク蓄積の問題が指摘されている(Nature Vol. 352, 18 July 1991)。

また、J. T. Lichardsonらはアルミナ担体ルテニウム触媒およびアルミナ担体ロジウム触媒を評価し、アルミナ担体ルテニウム触媒はアルミナ担体ロジウム触媒よりコーク蓄積が多いとしている(Appl. Catal. 61, 293 (1990))。

その他、主にアルミナを担体として、Ⅷ族金属を担持した触媒をメタンの炭酸ガスによる改質反応等に用いた研究が報告されている(特開平08-175805、特開平08-259203、特開平09-075728、特開平08-231204)。

また、アルミナ担体にジルコニウム、ルテニウム等の金属を担持した触媒を用いた炭化水素のスチームリフォーミングについても研究がなさ

れている（特開平０８－１９６９０７，特開平０９－０２９０９７，特開平０９－０２９０９８）。

### 発明の開示

本発明は、上記観点からなされたもので、

- (１) オートサーマルリフォーミング用の高性能の触媒を提供すること。
- (２) 炭酸ガスにより炭化水素を有効に改質する触媒を提供すること。
- (３) 上記触媒を簡便に、実用的に製造できるオートサーマルリフォーミング用または炭酸ガスによる炭化水素改質用触媒の製造方法を提供すること。
- (４) 上記触媒を用いてオートサーマルリフォーミングを行い水素または合成ガスを製造する方法を提供すること。
- (５) 上記炭化水素改質用触媒を用いた炭酸ガスによる炭化水素の改質方法を提供すること。

を目的とする。

本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ルテニウム－ジルコニウム系の触媒、すなわちルテニウム担持ジルコニア担体触媒またはルテニウム－ジルコニウム担持アルミナ担体触媒がオートサーマルリフォーミングに好適な触媒であると同時に炭酸ガスによる炭化水素の改質に好適な触媒であることを見出し、この知見に基づき本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の要旨は以下のとおりである。

- 〔１〕 ルテニウムを担持したジルコニア担体からなるオートサーマルリフォーミング触媒。
- 〔２〕 ジルコニウムおよびルテニウムを担持した無機酸化物担体からなるオートサーマルリフォーミング触媒。

〔３〕ルテニウム含有量が０．０５～２０重量％の範囲にある〔１〕または〔２〕に記載のオートサーマルリフォーミング触媒。

〔４〕触媒中にさらに、コバルトおよび／またはマグネシウムを含有する〔１〕～〔３〕のいずれかに記載のオートサーマルリフォーミング触媒。

〔５〕コバルト含有量がコバルト／ルテニウムの原子比で０．０１～３０の範囲にある〔４〕に記載のオートサーマルリフォーミング触媒。

〔６〕マグネシウム含有量がＭｇＯに換算して０．５～２０重量％の範囲にある〔４〕または〔５〕に記載のオートサーマルリフォーミング触媒。

〔７〕無機酸化物担体がアルミナである〔２〕～〔６〕のいずれかに記載のオートサーマルリフォーミング触媒。

〔８〕担体成分であるアルミナが $\alpha$ -アルミナまたは $\gamma$ -アルミナである〔７〕に記載のオートサーマルリフォーミング触媒。

〔９〕ジルコニウム含有量が $ZrO_2$ に換算して０．０５～２０重量％の範囲である〔２〕～〔８〕のいずれかに記載のオートサーマルリフォーミング触媒。

〔１０〕ジルコニア担体に、ルテニウムを含む溶液、ルテニウムおよびコバルトを含む溶液、またはルテニウム、コバルトおよびマグネシウムを含む溶液を付着させたのち乾燥、焼成する〔１〕または〔３〕～〔６〕のいずれかに記載のオートサーマルリフォーミング触媒の製造方法。

〔１１〕無機酸化物担体に、ジルコニウムおよびルテニウムを含む溶液、ジルコニウム、ルテニウムおよびコバルトを含む溶液、またはジルコニウム、ルテニウム、コバルトおよびマグネシウムを含む溶液を付着させたのち乾燥、焼成する〔２〕～〔９〕のいずれかに記載のオートサーマルリフォーミング触媒の製造方法。

〔１２〕〔１〕～〔９〕のいずれかに記載のオートサーマルリフォーミン

グ触媒を用いた水素または合成ガスの製造方法。

〔13〕水素または合成ガスの製造原料が炭化水素である〔12〕に記載の水素または合成ガスの製造方法。

〔14〕炭化水素がメタン、液化石油ガス、ナフサ、灯油または軽油である〔13〕に記載の水素または合成ガスの製造方法。

〔15〕水素または合成ガスの製造原料がメタノール、エタノールまたはジメチルエーテルである〔12〕に記載の水素または合成ガスの製造方法。

〔16〕リフォーミングガスが酸素、スチームおよび炭酸ガスの混合ガスである〔12〕～〔15〕のいずれかに記載の合成ガスの製造方法。

〔17〕ルテニウムを担持したジルコニア担体からなる、炭酸ガスによる炭化水素改質用触媒。

〔18〕ジルコニウムおよびルテニウムを担持した無機酸化物担体からなる、炭酸ガスによる炭化水素改質用触媒。

〔19〕ルテニウム含有量が0.05～20重量%の範囲にある〔17〕または〔18〕に記載の炭化水素改質用触媒。

〔20〕触媒中にさらに、コバルトおよび／またはマグネシウムを含む〔17〕～〔19〕のいずれかに記載の炭化水素改質用触媒。

〔21〕コバルト含有量がコバルト／ルテニウムの原子比で0.01～30の範囲にある〔20〕に記載の炭化水素改質用触媒。

〔22〕マグネシウム含有量がMgOに換算して0.5～20重量%の範囲にある請求項4または5に記載の炭化水素改質用触媒。

〔23〕無機酸化物担体がアルミナである〔18〕～〔22〕のいずれかに記載の炭化水素改質用触媒。

〔24〕担体成分であるアルミナが $\alpha$ -アルミナまたは $\gamma$ -アルミナである〔23〕に記載の炭化水素改質用触媒。



〔25〕ジルコニウムの含有量が $ZrO_2$ に換算して0.05～20重量%の範囲である〔18〕～〔24〕のいずれかに記載の炭化水素改質用触媒。

〔26〕ジルコニア担体に、ルテニウムを含む溶液、ルテニウムおよびコバルトを含む溶液、またはルテニウム、コバルトおよびマグネシウムを含む溶液を付着させたのち乾燥、焼成する請求項1または〔19〕～〔22〕のいずれかに記載の炭化水素改質用触媒の製造方法。

〔27〕無機酸化物担体に、ジルコニウムを含む溶液、ジルコニウムおよびルテニウムを含む溶液、ジルコニウム、ルテニウムおよびコバルトを含む溶液、またはジルコニウム、ルテニウム、コバルトおよびマグネシウムを含む溶液を付着させたのち乾燥、焼成する〔18〕～〔25〕のいずれかに記載の炭化水素改質用触媒の製造方法。

〔28〕〔17〕～〔25〕のいずれかに記載の炭化水素改質用触媒を用いた、炭酸ガスによる炭化水素の改質方法。

〔29〕炭化水素がメタンである〔28〕に記載の炭酸ガスによる炭化水素の改質方法。

〔30〕〔17〕～〔25〕のいずれかに記載の炭化水素改質用触媒を用いた、天然ガスの改質方法。

〔31〕〔17〕～〔25〕のいずれかに記載の炭化水素改質用触媒を用いた、炭酸ガスおよびスチームの混合ガスによる炭化水素または天然ガスの改質方法。

#### 図面の簡単な説明

図1は、オートサーマルリフォーミングプロセスの概念的フロー図を示す。

図2は、オートサーマルリフォーミング反応器部の例1を示す。

図 3 は、オートサーマルリフォーミング反応器部の例 2 を示す。

図 4 は、オートサーマルリフォーミング反応器部の例 3 を示す。

図 5 は、オートサーマルリフォーミング反応器部の例 4 を示す。

また、各図中、符号 1 は、原料（天然ガス）を、符号 2 は、スチームを、符号 3 は酸素を、符号 4 は炭酸ガスを、符号 5 は水素を、符号 6 は脱硫天然ガスを、符号 7 は混合ガスを、符号 8 は粗合成ガスを、符号 9 は精製合成ガスを、符号 10 は原料（天然ガス）脱硫部を、符号 11 はオートサーマルリフォーミング反応部全体を、符号 12 はオートサーマルリフォーミング反応部の前段側無触媒反応部を、符号 13 はオートサーマルリフォーミング反応部の後段側触媒反応部を、符号 14 はオートサーマルリフォーミング反応部の前段側触媒反応部を、符号 15 はオートサーマルリフォーミング反応部の後段側触媒反応部を、符号 16 は粗合成ガス中の炭酸ガス分離部を、また符号 17 は粗合成ガス中の過剰水素分離部を示す。

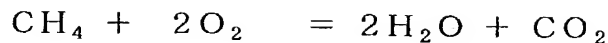
#### 発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施の形態を説明する。

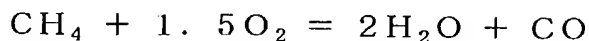
まず、本発明のオートサーマルリフォーミング触媒について説明する。

本発明においてオートサーマルリフォーミングとは、炭化水素、アルコールやエーテル類等の有機化合物を、酸素およびスチームを用いて改質し、水素または合成ガスを製造する反応のことを言う。具体的には、以下に示すような酸素による酸化反応（発熱反応）と、スチームによるリフォーミング反応（吸熱反応）を組合せ、全体としての大きな吸熱または発熱を抑制した反応である。

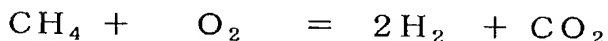
#### 〔酸素によるメタンの酸化〕



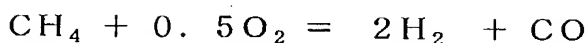
$$\Delta H = -192 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta H = -124 \text{ kcal/mol}$$

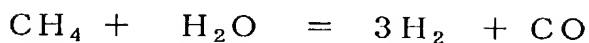


$$\Delta H = -78 \text{ kcal/mol}$$

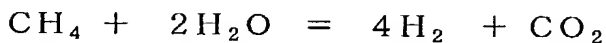


$$\Delta H = -8.5 \text{ kcal/mol}$$

[スチームによるメタンの改質]



$$\Delta H = 49.3 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta H = 39.2 \text{ kcal/mol}$$

(CHEMTEC DEC. 1995 P43より)

オートサーマルリフォーミングにおいては、通常上記の反応と並行して、メタンと $\text{CO}_2$ との反応、 $\text{CO}$ とスチームとの反応等が起こり、全体として水素、 $\text{CO}$ 、スチーム、 $\text{CO}_2$ 、メタンが熱力学的に平衡状態にある合成ガスが生成する。

本発明のオートサーマルリフォーミング触媒は、上記の反応に適したもので、その第一の形態は、ルテニウムを担持したジルコニアからなる触媒である。

ここでジルコニア担体としては、単体のジルコニア（化学式 $\text{ZrO}_2$ ）またはマグネシアのような安定化成分を含む安定化ジルコニア、あるいは単に他の成分を含むジルコニア担体または安定化ジルコニア担体があげられる。安定化ジルコニアの安定化成分としては、マグネシア、イッ

トリア、セリアなどが好適である。特に、マグネシアを安定化成分とする安定化ジルコニアは担体の安定性、ルテニウム等を担持した触媒とした場合の反応活性やその持続性の面からも好適な触媒担体となる。

本発明では、上記ジルコニア担体に担持する金属として、少なくともルテニウムを用いる。ここでルテニウムを用いるのは、ルテニウムが、スチームによる炭化水素の改質反応等種々の反応において一般に類似の触媒活性を示すことが多い周期律表 VIII 族金属に属する他の Ni や Pd とは異なり、オートサーマルリフォーミングにおいて、好適な結果を示すためである。ルテニウムがこのような特異な触媒活性を示すのは、担体であるジルコニアとルテニウムの間で何らかの相互作用が生じていることが要因のひとつであると推定される。

本発明におけるルテニウム触媒の第二の形態は、無機酸化物担体にジルコニウムおよびルテニウムを担持してなる触媒である。無機酸化物担体上にジルコニアとルテニウムを担持することで、ジルコニア担体にルテニウムを担持した触媒と同様の触媒活性が得られる。要するに、本発明においては、何らかの相互作用のあるジルコニアとルテニウムが存在する触媒を用いることが重要なのである。

ここで、無機酸化物担体としては、通常の炭化水素を原料とする反応等に用いられる触媒用の無機酸化物担体を使用することができる。具体的には、スチームによる炭化水素改質用触媒等に用いられる無機酸化物担体を好適に用いることができる。具体的には、アルミナ、シリカ、チタニア、シリカアルミナまたはホウ素若しくはりんを含有するアルミナなどが挙げられる。なお、無機酸化物担体としては、前述のジルコニア担体を用いることもできるが、それ以外のものを用いるのが好ましい。アルミナ等の無機酸化物担体は、通常ジルコニア担体よりも比表面積が大きく、強度があり、製造が容易である。

上記無機酸化物担体のうちでも、アルミナ担体が好ましい。アルミナ担体のうちでも、 $\alpha$ -アルミナ担体または $\gamma$ -アルミナ担体が特に好ましい。 $\alpha$ -アルミナ担体としては、特に特開平10-52639に記載されているものが好ましい。 $\alpha$ -アルミナ粉末は、内部にほとんど細孔が存在しないため、担体に成形した場合、一般には圧縮強度が大きくなる反面、比表面積があまり大きくならない特性を有している。そのため、通常触媒担体としては使用されないが、特開平10-52639に示されるようにスチームによる炭化水素改質用触媒の担体として有用であると同様に、本発明におけるオートサーマルリフォーミング用触媒の担体としても望ましく、特に触媒強度が必要な場合には好適な触媒担体となる。

$\gamma$ -アルミナ担体としては、特に制限はなく、他の触媒用に用いられている公知の種々のものを好ましく用いることができる。たとえば炭化水素の水素化、改質、分解、異性化反応等の触媒に用いられている $\gamma$ -アルミナ担体を用いることができる。また炭化水素の水蒸気改質用触媒の担体としても $\gamma$ -アルミナ担体が用いられており、これらも使用することができる。なお、アルミナ担体としては、 $\alpha$ -アルミナまたは $\gamma$ -アルミナの結晶のみからなる必要はなく、 $\eta$ -アルミナ等の他の結晶形や非晶質が混在してもよい。

本形態の触媒は、無機酸化物担体に少なくともジルコニウムおよびルテニウムが担持されている。ジルコニウムおよびルテニウムは同時に担持してもよく、別々に担持してもよい。

なお、本発明における担持金属は、通常触媒調製時の焼成により酸化物の形態となるが、この場合、オートサーマルリフォーミング反応を行う前に、触媒を還元して使用するのが好ましい。

本発明においては、前記第一および第二の形態の触媒にコバルト、ま

たはコバルトおよびマグネシウムを含有させてもよい。コバルトの添加により、触媒活性を向上させる効果、マグネシウムの添加によりジルコニア担体、無機酸化物担体担持されたジルコニウムの熱安定性等を向上させる効果が期待される。

次に本発明における各担持金属の担持量について説明する。

本発明では、後述するように金属成分を酸化物等に換算して担持量を特定することがあるため、本発明において、触媒全体を基準とする添加量は、それぞれの換算値に基づき算出される。

本発明における第一の形態の触媒では、ルテニウムの含有量は、それぞれの金属成分を後述するような酸化物等に換算した後の触媒全体を基準として、通常0.05～20重量%であり、好ましくは0.05～3重量%、さらに好ましくは0.1～2重量%である。ルテニウム含有量が0.05重量%より少ないと、オートサーマルリフォーミング反応が十分進まないことがある。また、ルテニウム含有量が20重量%を超える場合には、担体表面でルテニウムが凝集して比表面積が小さくなり、有効な活性点が減少し、却って触媒活性が低下するおそれがある。また実用触媒として必要な破壊強度、耐摩耗性が低下することもある。

本発明の第二の形態での触媒では、ルテニウムとジルコニウムを担持するが、ルテニウムの担持量は、第一の形態の場合と同様である、またジルコニウムの含有量は、ジルコニア ( $ZrO_2$ ) に換算し、触媒全体を基準として通常0.05～20重量%であり、好ましくは0.5～15重量%、さらに好ましくは1～15重量%である。ジルコニウムの含有量が0.05重量%より少ないと、ジルコニウム、ルテニウム触媒としての活性が十分には発揮できなくなる。また、ジルコニウムの添加量が20重量%を超えると、触媒強度、比表面積などが低下し実用性に問題が生ずるおそれがある。

また、本発明における第一または第二の形態の触媒にコバルトを添加する場合、コバルトの添加量は、コバルト／ルテニウムの原子比で、0.01～30とするのが好ましく、0.1～20とするのがさらに好ましく、0.1～10とするのが特に好ましい。コバルト／ルテニウムの原子比が0.01より小さい量のコバルトを添加しても活性向上効果が期待できない場合がある。また、コバルト／ルテニウムの原子比が30より大きい量のコバルトを添加するとルテニウム自体の活性が低下するおそれがある。

さらに、コバルトに加えてマグネシウムを添加する場合、マグネシウムは通常マグネシア (MgO) に換算し、触媒全体を基準として0.5～20重量%、好ましくは0.5～15重量%、さらに好ましくは1～15重量%添加する。

つぎに、本発明の触媒の製造方法について説明する。

まず、本発明のジルコニア担体にルテニウムを担持した触媒の製造方法について説明する。

#### (1) ジルコニア担体の製造

ジルコニア担体は、公知の種々の方法により製法できる。例えば各種ジルコニウム化合物を水、アルコール等の溶媒に溶解させた後、溶液のpHを調製したり、貧溶媒を添加する等して水酸化ジルコニウムの沈殿を得、溶液から分離した沈殿を乾燥、焼成することで容易に製造することができる。ジルコニア化合物としては、ジルコニウムを含み何らかの溶媒に溶解するものであれば、特に制限なく使用でき、四塩化ジルコニウムのようなハロゲン化ジルコニウムや塩化ジルコニルのようなオキシハロゲン化物、硫酸ジルコニル、硝酸ジルコニウム等の各種のジルコニウムまたはジルコニルと酸との塩類、ジルコニウム酸塩、ジルコニウムアルコキシド、錯塩などを好ましい化合物として挙げることができる。

なお、ジルコニアの安定化のためにマグネシウム化合物を水溶液中に添加しておくこともできる。また、水溶液には本発明の目的の担体が得られる範囲で他の物質を加えてもよい。例えばジルコニウム塩類の溶解性を高めるため酸類を加えて加温してもよい。ジルコニウム化合物の溶液のpH調製は、水酸化アルカリ、アンモニア水等のアルカリ性物質により行う。得られた水酸化ジルコニウムの沈殿を通常の方法で濾別、乾燥、成形、焼成等することでジルコニア担体が得られる。ここで焼成は大気中で300℃以上好ましくは400℃以上で1～5時間行うのが好ましい。また、本発明においては、市販のジルコニアまたは酸化ジルコニウムをそのままあるいは市販の粉体を所望の形状に成形して担体として用いることもできる。

## (2) ルテニウム担持触媒の製造

上記で得られたジルコニア担体にルテニウムを通常の方法で担持することでルテニウム担持触媒を製造できる。例えば、まずルテニウム化合物を水、アルコール等の溶媒に溶解させる。ここでルテニウム化合物としては公知の各種化合物から適宜選択して用いることができ、具体的には、3塩化ルテニウムのようなハロゲン化ルテニウム、またはヘキサアミンルテニウム酸塩化物等のアミン錯塩が挙げられる。また、市販の4酸化ルテニウムなどの水溶液をそのまま、あるいは、ルテニウム濃度を調整して用いてもよい。また、酸化ルテニウムや水酸化ルテニウムのようにな水に対する溶解度の低い化合物を、酸の共存下pHを調整して溶解させて用いてもよい。これらの中でも3塩化ルテニウムのようなハロゲン化ルテニウムが好ましい。

なお、ルテニウムに加え、コバルト成分やマグネシウム成分等を担持する場合、ルテニウムを担体に付着させる前又は後にコバルト成分やマグネシウム成分をそれぞれ単独で担体に付着させてもよいが、通常はル



テニウムを含む溶液に、コバルト化合物、マグネシウム化合物をも溶解させて同時に付着させることが便利である。ここで用いるコバルト化合物、マグネシウム化合物としては、それぞれ水、アルコール等の通常触媒調製で用いられる溶媒に溶解する化合物であれば特に制限なく使用することができ、例えば、硝酸第一コバルト、塩基性硝酸コバルト、二塩化コバルトや硝酸マグネシウム、塩化マグネシウムなどがあげられる。

このルテニウム等を含む溶液をジルコニア担体に付着させたのち、乾燥、焼成すればジルコニア担体ルテニウム担持触媒が得られる。付着方法には特に制限はなく、好ましい方法として含浸、浸漬、スプレー塗布などが挙げられる。ルテニウムの担持量は、付着に用いる溶液中のルテニウム濃度、溶液量あるいは付着操作の回数等を適宜調節することで所望の値に調節すればよい。乾燥は、大気中放置、または空気中または窒素ガス気流中  $50^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$  での乾燥等通常用いられる乾燥方法から適宜選択して行えばよい。焼成は、触媒上の担持化合物が、金属、酸化物あるいは両者の中間の状態に分解するが、担持化合物が凝集して活性を示さなくなったり、担体の結晶構造が破壊、変化したりすることのない条件で行う。通常  $300^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $300^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは  $400^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$  の温度で1時間～5時間、大気中または空気または窒素気流中で加熱して行う。

また、ルテニウム化合物の担体への付着は、スラリー化したルテニウム化合物とジルコニア担体とを混練して行ってもよく、混練物を、乾燥、焼成することでの好適なジルコニア担体ルテニウム担持触媒が得られる。

つぎに、本発明の無機酸化物担体ジルコニウム、ルテニウム担持触媒の製造方法について、その代表的な形態である、アルミナ担体ジルコニウム、ルテニウム担持触媒を例にして説明する。アルミナ以外の無機酸化物担体を用いた触媒もアルミナ担体を用いる場合と同様にして製造す

ることができる。

#### (1) アルミナ担体の製造

$\alpha$ -アルミナ担体、 $\gamma$ -アルミナ担体等のアルミナ担体は、公知の種々の方法により製法できる。

$\alpha$ -アルミナ担体は、通常、原料となる市販の各種アルミナ粉末を成形、焼結することで製造することができる。原料アルミナ粉末としては、必ずしも $\alpha$ -アルミナ粉末を用いる必要はないが、 $\alpha$ -アルミナ粉末を用いるのが好ましい。原料 $\alpha$ -アルミナ粉末としては、その平均粒子径が $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \sim 50 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.05 \sim 30 \mu\text{m}$ であるものを用いる。中でも粒子径が均一なものが特に好ましい。平均粒子径が $0.01$ より小さく、かつ均一なものは、製造が困難であり、また平均粒子径が $50 \mu\text{m}$ 以上である場合、 $\alpha$ -アルミナ担体の細孔容積、比表面積が小さくなり、ルテニウム等を担持した触媒の活性が低下する。また、平均粒子径が $50 \mu\text{m}$ 以上のものは、細孔容積、比表面積を大きくため、あるいは成形、焼結を容易にする目的で、原料 $\alpha$ -アルミナ粉末に、澱粉、ワックス、ポリエチレングリコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、グリセリンなどの有機化合物、カオリン、ベントナイトなどの粘土鉱物や水ガラスなどの添加物を添加してもよい。これらの中でも、 $\alpha$ -アルミナ担体の細孔容積、比表面積を大きくするためには、カオリン、ベントナイトなどの粘土鉱物や水ガラスなどが好適である。 $\alpha$ -アルミナの成形は、通常用いられている方法で行えばよい。また焼成は、原料アルミナ粉末として $\alpha$ -アルミナ以外の形態のアルミナ粉末を用いる場合、 $\alpha$ -アルミナが形成される温度、通常は $1,000^\circ\text{C} \sim 1,400^\circ\text{C}$ で焼成する必要がある。一方、 $\alpha$ -アルミナ粉末を用いる場合は、単に触媒形状に成形してから焼結すればよい。

次に、 $\gamma$ -アルミナ担体は、通常アルミン酸ナトリウム水溶液のようなアルミン酸塩溶液と硫酸アルミニウム水溶液のような酸アルミニウム塩溶液を混合し、pH調製することにより水酸化アルミニウムを沈殿させる。この際、無機酸や有機酸を添加してpHを調整すると好適に水酸化アルミニウムを沈殿させることができる。この沈殿を濾別し、水、アンモニア水等で洗浄することで水酸化アルミニウムのスラリーが得られる。このスラリーを成形、乾燥、焼成すれば $\gamma$ -アルミナ担体を得られる。成形にはとくに制限はないが、通常は押出成形が用いられる。また、焼成は $\gamma$ -アルミナが形成される温度であればよく、また $\gamma$ -アルミナが消滅してしまう高温に長時間曝さない程度であればよい。通常焼成は、大気中、温度300℃～1000℃、好ましくは400℃～600℃で1時間～5時間処理すればよい。

また、 $\gamma$ -アルミナ担体は、市販の $\gamma$ -アルミナをそのまま担体として用いてもよく、あるいは市販の $\gamma$ -アルミナ粉末を成形、焼成して製造してもよい。

## (2) ジルコニウム、ルテニウム担持アルミナ担体触媒の製造

上記で得られたアルミナ担体にルテニウム及びジルコニウムを通常の方法で担持することでジルコニウム、ルテニウム担持アルミナ担体触媒を製造できる。具体的には、まずジルコニウム化合物を含む溶液およびルテニウム化合物を含む溶液をそれぞれ単独で、または両者を含む溶液を調製し、上記で得られたアルミナ担体に付着させればよい。ここで前記溶液の調製に用いる溶媒としては、特に制限はなく、水、アルコール等通常の触媒調製で用いられる公知の溶媒から適宜選択すればよい。ここでルテニウム化合物としては、三塩化ルテニウムのようなハロゲン化ルテニウム等前述したルテニウム担持触媒の製造で説明したと同様のものを用いることができる。また、ジルコニウム化合物としては、水等の

溶媒に可溶なジルコニウム化合物であれば特に制限はなく、具体的には、四塩化ジルコニウムのようなハロゲン化ジルコニウム、またはその部分加水分解物、塩化ジルコニル等のオキシハロゲン化物、硫酸ジルコニル、硝酸ジルコニウム、硝酸ジルコニルなどの酸素酸塩類、酢酸ジルコニウム、酢酸ジルコニルなどの有機酸塩類などを挙げることができる。ジルコニウム化合物を溶解させるに際して、溶液に酸等を加えてpHを3以下、好ましくは1.5以下とすることが望ましい。pHが3より大きいと、ジルコニウム化合物が加水分解し、ジルコニウムのゾルやゲルが生成するおそれがある。

また、前記溶液としては、ジルコニウム化合物とルテニウム化合物の両者を含むものを用いるのが好ましく、特に溶液に酸等を加えてpHを3以下、好ましくは1.5以下として用いるのが好ましい。pHを3以下とすることでジルコニウム化合物の加水分解物であるゾルやゲルの生成を防ぐと同時に、ジルコニウム化合物とルテニウム化合物とがお互いに反応した錯体様の化合物が生成し易くなるためである。この錯体様化合物が付着した担体を後述のように焼成することで、ジルコニア、ルテニウムが好適な状態で担体に担持され、優れた触媒活性が得られるものと推定される。

なお本発明において、ルテニウムおよびジルコニアに加え、コバルト成分やマグネシウム成分などを担持する場合は、前述のルテニウム担持触媒の製造で説明したと同様のコバルト化合物、マグネシウム化合物を用い、同様の方法で担体に付着させればよい。

このようにして得られるジルコニウム化合物、ルテニウム化合物等が付着したアルミナ担体を乾燥、焼成することでジルコニウム、ルテニウム担持アルミナ担体触媒が得られる。付着、乾燥、焼成方法には特に制限はなく、前記ルテニウム担持触媒の製造で説明したと同様の方法を採用

用すればよく、ここでの繰返しの説明は省略する。

本発明のオートサーマルリフォーミングは、通常の水素炭化水素の水蒸気改質方法や通常の水素炭酸ガスによる水素炭化水素の改質方法と同様に実施することができる。以下に、本発明の代表的なオートサーマルリフォーミングの態様について説明する。

#### (1) 原料

この反応に用いられる原料は有機化合物であればとくに制限はないが、水素炭化水素類が好適に使用できる。たとえば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの飽和脂肪族水素炭化水素、エチレン、プロピレン、ブテン等の不飽和脂肪族水素炭化水素、あるいは、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族水素炭化水素を用いることができる。また、メタノール、エタノールのようなアルコール類やジメチルエーテルのようなエーテル類も有効である。これらの含酸素化合物を原料とする場合は反応温度を低く出来、触媒寿命、熱回収等の面で有利な場合がある。

また、これらの混合物も有効に使用することができる。たとえば、メタンを主成分とし、エタン、プロパンなどを含む天然ガスやLPG、ナフサ、灯油、軽油などは工業的に現実的な原料である。

さらに、酸素、スチーム、水素炭酸ガスをリフォーミングガスとして使用し、水素炭化水素を改質するので、これらのガスを含む水素炭化水素は当然原料として使用できる。たとえば天然ガス中には水素炭化水素類以外に水素炭酸ガス、水蒸気、酸素、窒素ガスや他の不純物ガス等が混在しているが、これらの不純物ガスを分離、除去することなく原料として使用することができる。また、下記するように原料水素炭化水素は脱硫して使用することが多いが、そのときに未反応で残った水素が原料中に存在しても差し支えはない。ただし、反応生成物としての水素ガスまたは合成ガスの純度を高め

るためには、原料炭化水素中の不純物は炭酸ガス、水蒸気、一酸化炭素ガス、水素および酸素などC、H、Oの元素のみからなり、それ以外の窒素、アンモニア、ヘリウムなどは少ない方が望ましい。一方、アンモニア製造原料としての水素を製造する場合や、燃料電池用の水素を製造する場合には窒素ガスをとくに除去する必要はない。

原料炭化水素には硫化水素やメルカプタン等の硫黄化合物が含まれるものがあるが、原料炭化水素中に含まれる硫黄分としては、50重量ppm以下、好ましくは10重量ppm以下、さらに好ましくは100重量ppb以下であることが望ましい。50重量ppmより多い硫黄分が含まれる炭化水素を原料に用いると触媒を被毒するおそれがあり、触媒を長時間使用するには好ましくない。

本発明では、オートサーマルリフォーミングの原料として、メタン、液化石油ガス(LPG)、ナフサ、灯油または軽油が特に好適である。また、含酸素化合物、特にメタノール、エタノールおよびジメチルエーテルが好適な原料として使用できる。現状オートサーマルリフォーミングに使用されているニッケル系触媒では、比較的分子量の大きい炭化水素を原料に用いるとコークが蓄積しやすく十分な触媒寿命が得られない問題があるのに対して、本発明の触媒では、とくにコーク蓄積が少なく上記炭化水素類のいずれを原料に用いて好適に水素または合成ガスを製造できる。ただし、重油のような硫黄含有量の多い炭化水素類を用いる場合は、オートサーマルリフォーミング反応の前に脱硫操作を行い前述の濃度まで硫黄分を除去するのが好ましい。

## (2) リフォーミングガス

リフォーミングガスとは、原料と反応して水素または合成ガスを生成するガス、すなわち酸素、スチームあるいは炭酸ガスをいう。スチーム、酸素あるいは炭酸ガスと原料炭化水素との供給量の割合は、用いる原料

種、反応システムの熱バランス、生成合成ガスの所望の組成比、目標とする反応率等を勘案し適宜選択すればよい。一般には原料を完全に改質するのが好ましく、そのためには化学量論比より過剰のリフォーミングガスを導入するのが望ましい。とくに、スチームの場合、過剰に供給するのが好ましい。また、用いる原料、目的とする生成物に応じて、酸素とスチームの比率を調整するのが好ましい。例えば水素を多く製造する場合は、比較的高温でスチームを過剰にして反応させることが化学平衡的に有利である。一方、合成ガスを多く製造する方法としては、生成する合成ガスの目標組成に合わせて酸素の導入量を変えたり、炭酸ガスをリフォーミングガスの一部として使用する方法が好ましい。

メタンを原料に用いる場合を例としてより具体的に説明する。化学量論的なスチームリフォーミング反応では、得られる合成ガス中の水素と一酸化炭素の比は3対1となるが、過剰のスチームを導入すると、一酸化炭素が水素と炭酸ガスに転換（水性ガス反応）され、水素／一酸化炭素比の大きい、水素リッチのガスが得られる。生成ガス中の二酸化炭素は、容易に水素と分離でき、工業的に有用な高純度の水素ガスを製造することができる。得られた水素ガスは、燃料電池用の原料ガスとしても好適に使用できる。とくに、最近炭酸ガスを含む水素ガスをも原料とできるシステムの開発も進んでおり、この場合、炭酸ガスを除去することなく用いることができる。

一方、メタノール製造やフィッシャートロプシュ反応により合成軽油、合成ガソリンを製造する場合、化学量論的に必要な原料の水素と一酸化炭素の比はおよそ2対1であると言われている。スチームリフォーミング反応では、得られる合成ガス中の水素と一酸化炭素の比は3対1より大きくなるが、原料に酸素を添加しメタンを部分酸化させることで、この比率を容易に3対1以下に調整できる。また、炭酸ガスによる改質の

場合は水素と一酸化炭素の比は1対1の合成ガスが得られることから、スチームと炭酸ガスを併用することでも上記の比率を容易に3対1以下に調節することができる。すなわち、従来行われていたスチームによる炭化水素改質にかわり、オートサーマルリフォーミングにより炭化水素を改質することで、水素と一酸化炭素の比がおよそ2対1合成ガスを容易に製造することができる。

また、本発明を含めオートサーマルリフォーミングでは、リフォーミング反応時の熱バランスを酸素供給量で調整できるため、反応開始時に触媒層温度を迅速に所要の温度まで上げることができるので、反応の開始、停止の頻度の高い燃料電池に用いる原料水素の製造などに適している。

尚、酸素を添加する場合、酸化による発熱と改質による吸熱の熱バランスが取れる程度の酸素を含むスチームを用いるのが、工業的には適している。また、酸素およびスチーム等のリフォーミングガスは、反応帯域に原料有機化合物（通常はメタン、LPG、ナフサ等）と同時に導入してもよいし、別々にあるいは一部ずつ導入してもよい。

反応系に導入するスチームと原料の比、スチーム／カーボン比（水分子の数／原料（（1）で説明した原料で不純物やリフォーミングガスの炭酸ガス等は含まない。以下同じ）中の炭素原子数）は、通常0.1～1.0であり、好ましくは0.4～4である。スチーム／カーボン比が上記範囲より小さすぎると触媒上にコークが蓄積し易く、また合成ガス中の水素が低下する傾向がある。一方スチーム／カーボン比が上記範囲より大きいと過剰の未反応スチームが生成ガス中に残り、経済的に不利である。

また、反応系に導入する酸素と原料の比、酸素／カーボン比（酸素分子数／原料中の炭素原子数）は、通常0.1～1であり、好ましくは0.



2～0.8である。酸素／カーボン比が上記範囲より小さいと発熱反応が少なく、外部から多量の熱を供給する必要がある、実質的にスチームリフォーミング反応と変わらないものとなる。一方酸素／カーボン比が上記範囲より大きいと、発熱量が多くなり熱バランスの点で経済的に不利となる。また、酸化反応が進みすぎ、原料に対する水素得率または合成ガス得率が低下する傾向がある。ここで、酸素としては、純粹の酸素、空気をを用いることができ、窒素等のオートサーマルリフォーミングには不活性なガス、水蒸気、一酸化炭素および炭酸ガスなどを含んでいてもよい。現実的には、空気をを用いてオートサーマルリフォーミングを行い、生成した水素、合成ガス等は、燃料電池用、アンモニア製造用、フィッシュートロプシュ反応用あるいはメタノール合成用の原料ガスなどに使用することもできる。

また、炭酸ガスをリフォーミングガスに混合する場合は、炭酸ガス／カーボン比（炭酸ガス分子の数／原料中の炭素原子数）は、通常0.1～5であり、好ましくは0.1～3である。炭酸ガス／カーボン比が上記範囲より少ないと、炭酸ガスをを用いた効果が無く、一方炭酸ガス／カーボン比が上記範囲より大きいと、触媒上にコークが蓄積し易く、また、水素の多い合成ガスの製造が困難となる。

炭酸ガスの導入は酸素の導入量が少ない場合でもCOガスの多い合成ガスの製造に好適である。熱バランス的に酸素の導入量を制限したい時に特に有効となる。水素製造を目的とする場合は炭酸ガスは含まれていない方がよいが、含まれていても本発明は実施できる。炭酸ガスを事前に除去するより経済的に有利な場合は、炭酸ガスを含んだままオートサーマルリフォーミング反応を進めればよい。

### (3) 反応形式および水素または合成ガス製造プロセス

反応形式は、とくに制限はなく、固定床式、移動床式、流動床式など

から適宜選択すればよく、通常は、固定床式反応器が用いられる。

図1に固定床式反応器を用いた天然ガスのオートサーマルリフォーミングプロセスの例を示す。ナフサ、LPG等でも同様のプロセスを使用できる。天然ガスは、まず脱硫部10で脱硫され、硫黄分が除去される。この脱硫部10では通常原料を水素化脱硫し、また生成する硫化水素を洗浄除去する。この際、触媒層下層に酸化亜鉛のような硫化水素吸着物質を充填して硫化水素の除去してもよい。つぎに脱硫した天然ガス6（水素を分離していない場合が多い）にスチームおよび酸素、必要に応じて炭酸ガスを混合した混合ガス7が、オートサーマルリフォーミング反応部11に導入される。ここで、天然ガスが、部分酸化、改質等のオートサーマルリフォーミングされ粗合成ガス8が得られる。この粗合成ガス8は炭酸ガス分離部16、および過剰水素分離部17を経て、所望する水素／一酸化炭素比の合成ガスが得られる。炭酸ガス分離部16で分離された炭酸ガス4は、一部をオートサーマルリフォーミング反応部11に再度導入して使用することもできる。また過剰水素分離部17で分離された水素5を原料天然ガスの脱硫用に使用してもよい。また、酸素、スチーム、炭酸ガスの量を調整することにより、炭酸ガス分離部16および水素分離部17を省略することもできる。

オートサーマルリフォーミング反応部11の形態としては、図2から図5に示すようなものが好適に用いられる。図2中の反応器前段12で、触媒の非存在下、原料の部分酸化により原料流体の温度を触媒反応に適した温度まで上げ、後段部13において本発明の触媒によりオートサーマルリフォーミング反応を完結させる。この場合前段反応部12と後段反応部13の熱のバランスが保たれるよう、リフォーミングガス導入方法や反応器11の構造を工夫することが望ましい。

図3にスチーム導入量が比較的多い場合の例を示す。前段部14にま

ず混合ガス 7 を導入し、例えば白金パラジウム触媒等の酸化触媒の存在下、主に酸化反応を進め、反応物の温度を上げ、後段部 15 では本発明の触媒の存在下、スチームを導入してスチームリフォーミング反応主体のオートサーマルリフォーミング反応を進める。図 4 は、前段部 14 で酸化触媒を用いることなく、後段部で本発明の触媒を用いた例である。

図 5 は通常のオートサーマルリフォーミング反応用の混合ガス 7 を反応器上部から導入し、酸素 2 の一部を触媒層の 1 以上の部分に分割して導入する方法を示す。オートサーマルリフォーミング反応においては、酸素による酸化反応が先に進み、その後スチームによるリフォーミング反応が進行する傾向にある。そのため、触媒層の上流部では酸化反応により発熱し、下流部ではスチームリフォーミング反応により吸熱する傾向があり、触媒層内に温度分布が生じることがある。このような場合に、酸素を触媒層の各部に分散して導入することで、発熱と吸熱のバランスを取り全体としてのオートサーマルリフォーミング反応を好適に行わせることができる。

なお、上記のようにスチームや酸素を分割して導入する場合、導入スチーム量等は反応部入口の混合ガス中の量ではなく、反応器へ導入した全スチーム量等をいう。

#### (4) 反応条件

本発明の触媒は反応開始前に、還元処理しておくことが望ましい。還元処理は通常 400℃～900℃で水素気流中 1～10 時間処理して行う。また還元処理は、通常触媒層を反応温度まで加熱昇温する間に水素または水素を含むガスを触媒層中に流通させて実施する。

オートサーマルリフォーミング反応の反応温度として、酸素とスチームのみで反応させる場合は、200℃～1,200℃、好ましくは 400℃～1,100℃、さらに好ましくは 400℃～900℃である。こ

の温度範囲において、アルコール類、エーテル類を原料とする場合は比較的低温でよいが、炭化水素を原料とする場合は $500^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ とするのが望ましい。さらに、炭酸ガスを加えて反応させる場合の反応温度は $200^{\circ}\text{C}\sim 1,300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $400^{\circ}\text{C}\sim 1,200^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $600^{\circ}\text{C}\sim 1,100^{\circ}\text{C}$ である。上記範囲のなかでも、アルコール類、エーテル類を原料とする場合は比較的低温でよいが、炭化水素を原料とする場合は比較的高温が望ましい。

反応圧力としては、特に限定はなく生成する合成ガスの使用目的に応じて設定すればよく、通常 $0\text{ kg/cm}^2\text{G}\sim 100\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、好ましくは $0\text{ kg/cm}^2\text{G}\sim 50\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、さらに好ましくは $0\text{ kg/cm}^2\text{G}\sim 30\text{ kg/cm}^2\text{G}$ とするのが望ましい。反応圧力が $100\text{ kg/cm}^2\text{G}$ より高いと化学平衡的にメタンが多くなり、またコークが析出し易くなる。これら中でも、合成ガソリン、合成軽油やメタノール合成に使用する合成ガスの製造を目的とする場合は $20\text{ kg/cm}^2\text{G}\sim 100\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 程度とするのが望ましい。また、高純度水素（純度97%）を製造するには $20\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 程度が特に好ましい。さらに、燃料電池や燃料ガス用の原料の製造を目的とするときは、 $0\text{ kg/cm}^2\text{G}\sim 10\text{ kg/cm}^2\text{G}$ とするのが好ましい。

固定床流通式反応器を用い、オートサーマルリフォーミング反応にガス状原料を用いる場合、流通原料（原料+リフォーミングガス）の空間速度（GHSV）を、通常 $1,000\text{ h}^{-1}\sim 100,000\text{ h}^{-1}$ とし、好ましくは $1,000\text{ h}^{-1}\sim 50,000\text{ h}^{-1}$ 、さらに好ましくは $1,500\text{ h}^{-1}\sim 40,000\text{ h}^{-1}$ とする。なお、炭酸ガスを含む混合ガスを原料とするときは、炭酸ガスも流通原料として計算する。一方し、窒素、ヘリウムなどオートサーマルリフォーミング反応に直接関与しないガスは、流通原料から除いて算出する。

また、液状原料を用いる場合、質量空間速度（WHSV）を、通常0.05～100 h<sup>-1</sup>とし、好ましくは0.1～10とする。なお、上記質量空間速度は、リフォーミングガスを除く原料のみの供給量を基準として算出する。

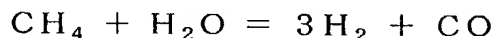
次に炭酸ガスによる炭化水素改質について説明する。

本発明における炭酸ガスによる炭化水素改質とは、炭酸ガスを酸化剤とした合成ガス製造反応のことを言う。スチームを酸化剤とする炭化水素の改質とは、生成する合成ガスの組成に違いがある。最も典型的な例の一つとして炭化水素がメタンである場合で具体的に説明すると、それぞれの反応では下記のように相違する。

〔炭酸ガスによる炭化水素改質〕



〔スチームによる炭化水素改質〕



すなわち、炭酸ガスによる炭化水素改質の場合は生成した合成ガス中の水素と一酸化炭素の比は1対1となるが、スチームによる炭化水素改質の場合は合成ガス中の水素と一酸化炭素の比は3対1となる。本発明では、このような比較的一酸化炭素含有量が多く水素含有量の少ない合成ガスを製造することができる。

合成ガスからメタノール製造や合成軽油、合成ガソリン製造（フィッシャートロプシュ反応による）を行う場合は化学量論的に必要な水素と一酸化炭素の比はおよそ2対1であり、ジメチルエーテル製造では化学量論的に必要な水素と一酸化炭素の比は1対1である。それゆえ、このような反応の原料としての合成ガスを製造する場合には、従来行われて

いたスチームによる炭化水素改質より、炭酸ガスによる炭化水素改質、または炭酸ガスによる炭化水素改質とスチームによる炭化水素改質を組合せた方法を選択することが望ましい。

本発明においては、触媒として、ルテニウムを担持したジルコニア担体からなる触媒、ルテニウムおよびジルコニアを担持した無機酸化物担体からなる触媒を用いるが、これらの触媒を調製する際の詳細、例えば、担体およびその製造方法、担持に用いる金属成分化合物、また担持条件、担持方法等は、すべてオートサーマルリフォーミングで用いた触媒と同様であるので、ここでの繰返しの説明は省略する。

本発明の炭酸ガスによる炭化水素の改質方法は、通常炭化水素の水蒸気改質方法や通常炭酸ガスによる炭化水素の改質方法と同様に実施することができる。以下に代表的な炭酸ガスによる炭化水素の改質方法の態様について説明する。

#### (1) 原料 (炭化水素)

この反応に用いられる原料炭化水素としては、とくに制限はなく、たとえば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの飽和脂肪族炭化水素、エチレン、プロピレン、ブテン等の不飽和脂肪族炭化水素、あるいは、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素等、前述したオートサーマルリフォーミングで説明したと同様の原料を用いることができる。

原料である炭化水素と炭酸ガスの供給量の比は、生成する合成ガスの組成、目標とする反応率等を勘案し、適宜選択すればよく、通常、炭酸ガスカーボン比 (炭酸ガス分子の数/炭化水素中の炭素元素数) で 1 ~ 20 とする。炭酸ガスカーボン比が 1 未満では化学量論的に酸化剤が不足し、生成する合成ガス中に未反応炭化水素が残るおそれがある。また、炭酸ガスカーボン比が 20 を超えると生成する合成ガス中に含まれる炭

酸ガスが多くなりすぎ実用的でない。

反応に用いる炭酸ガスとしては、純粋の炭酸ガスでもよく、水蒸気、一酸化炭素および酸素など炭化水素の改質に酸化剤として作用する他のガスなどを含んでいてもよい。とくに、水蒸気は炭酸ガスと同じように炭化水素を改質できるので、前述したように製造される合成ガスの目的とする組成に応じて適宜添加することができる。また、水蒸気を混合することにより触媒上へのコークの蓄積を抑える効果もある。

合成ガスの一酸化炭素／水素ガス比を調整したり、触媒へのコーク蓄積を抑制するために水蒸気を加える場合は、炭化水素と炭酸ガス、水蒸気の3者の比率を調整することが望ましい。触媒へのコーク蓄積を抑制するために水蒸気を加えるためには、水蒸気の量を多くする方がよいが、水蒸気が多すぎると水性ガス反応が進行し生成ガスの水素／一酸化炭素の比率が大きくなり、水蒸気改質反応に近づいてしまう。水蒸気の量は水蒸気／炭化水素中のカーボンの比率で10以下が望ましい。なお、炭酸ガスと水蒸気による炭化水素の改質では、炭酸ガス／カーボン比を20／80～70／30とするのが好ましい。

## (2) 反応条件

本発明の触媒は反応開始前に、還元処理をしておくことが望ましい。還元処理は400℃～900℃で水素気流中1～10時間処理すればよい。通常は触媒を反応温度まで昇温している間に水素または水素を含むガスを触媒層中に流通させて実施する。

反応形式は、とくに制限はなく、固定床式、移動床式、流動床式などがあるが、通常は、固定床式管型反応器が用いられる。

反応温度は200℃～1,200℃の範囲、好ましくは400℃～1,100℃の範囲、さらに好ましくは500℃～900℃の範囲が望ましい。

反応圧力は、とくに限定されない。通常は合成ガスの用途に応じて設定すればよい。合成ガソリン、合成軽油やメタノール合成に使用する場合は高圧が望ましい。 $(20\text{ kg/cm}^2\text{G} \sim 100\text{ kg/cm}^2\text{G})$ 程度)。また、高純度水素（純度97%）の製造には $20\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 程度が適当である。しかし、反応圧力が高いと化学平衡的にはメタンが多くなること、およびコーク析出が多くなることなどから、適当な圧力が現実的である。さらに、燃料電池や燃料ガス原料とするときは、 $0\text{ kg/cm}^2\text{G} \sim 10\text{ kg/cm}^2\text{G}$ の範囲が好ましい。通常実施する反応圧力は、 $0\text{ kg/cm}^2\text{G} \sim 100\text{ kg/cm}^2\text{G}$ の範囲、好ましくは $0\text{ kg/cm}^2\text{G} \sim 50\text{ kg/cm}^2\text{G}$ の範囲、さらに好ましくは $0\text{ kg/cm}^2\text{G} \sim 30\text{ kg/cm}^2\text{G}$ の範囲が望ましい。

固定床流通式反応器を用いる場合、流通原料（炭化水素+炭酸ガス）の空間速度（GHSV）は、 $1,000\text{ h}^{-1} \sim 100,000\text{ h}^{-1}$ の範囲、好ましくは $1,000\text{ h}^{-1} \sim 50,000\text{ h}^{-1}$ の範囲、さらに好ましくは $1,500\text{ h}^{-1} \sim 40,000\text{ h}^{-1}$ の範囲が望ましい。なお、水蒸気を含む混合ガスを原料とするときは、水蒸気も原料として計算する。しかし、窒素、ヘリウムなど炭化水素の改質反応に直接関与しないガスは原料ガスとは考えない。

以下、実施例によって本発明をさらに詳しく説明する。なお、実施例により本発明がなんら限定されるものではない。

まず、本発明のオートサーマルリフォーミングについて説明する。

#### 〔実施例1〕

##### (1) 触媒調製

水酸化ジルコニウム200gを500℃で1時間焼成し、ジルコニア担体Iを得た。この担体Iを塩化ルテニウム水溶液に浸漬させたのち、



80℃に加熱しながら1時間攪拌し水分を蒸発させた。さらに、120℃で6時間乾燥させた。その後、得られた乾燥物を500℃で1時間焼成した。これを16～32メッシュに粒径を整え触媒Iとした。触媒Iのルテニウム含有量は0.5重量%であった。触媒Iの組成を表1に示す。

## (2) 水素の製造

固定床流通式反応器に触媒Iを充填し、脱硫ナフサ、スチーム、酸素の混合ガスを原料ガスとして、水素製造のためのオートサーマルリフォーミング反応を行った。使用した脱硫ナフサの組成を表4に、反応条件を表5に、反応結果を表6に示す。

### 〔実施例2〕

塩化ルテニウム水溶液の替わりに、塩化ルテニウム、硝酸コバルト水溶液に担体Iを浸漬させた以外は実施例1と同じ操作により、触媒IIを調製し、実施例1と同様の反応条件でオートサーマルリフォーミング反応を行った。触媒IIの組成を表1に、反応結果を表6に示す。

### 〔実施例3〕

塩化ルテニウム水溶液の替わりに、塩化ルテニウム、硝酸コバルト、硝酸マグネシウム水溶液に担体Iを浸漬させた以外は実施例1と同じ操作により、触媒IIIを調製し、実施例1と同様の反応条件でオートサーマルリフォーミング反応を行った。触媒IIIの組成を表1に、反応結果を表6に示す。

### 〔実施例4〕

#### (1) 触媒調製

$\alpha$ -アルミナ粉末に水20重量%を加えてニーダーで混合した後、圧縮成形して直径5mm、長さ5mmの円柱状成形体を得た。これを、100℃～300℃の燃焼炉排ガスで乾燥した後、1280℃で26時間焼成し、アルミナ担体IIを得た。

次に、ジルコニウムのオキシ塩化物 ( $ZrO(OH)Cl$ ) の水溶液 ( $ZrO_2$  に換算して 2.5 g) に 3 塩化ルテニウム ( $RuCl_3 \cdot nH_2O$  :  $Ru$  38% 含有) 0.66 g、および硝酸コバルト ( $Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) 2.47 g を溶解するまで 1 時間以上攪拌した。溶液の総量は 10 cc となりこれを含浸液とした。この含浸液を、上記担体 I I 50 g にポアフィリング法により含浸させた。これを 120℃、5 時間乾燥した。さらに、500℃で 2 時間焼成したのち、16~32 メッシュに粒径を調整し、触媒 I V とした。触媒 I V の組成、物性を表 2 に示す。

## (2) 水素の製造

触媒 I V を用いて、実施例 1 と同様のオートサーマルリフォーミング反応を行った。触媒 I V による反応結果を表 6 に示す。

### [実施例 5]

実施例 4 の含浸液の替わりに、ジルコニウムのオキシ塩化物 ( $ZrO(OH)Cl$ ) の水溶液 ( $ZrO_2$  に換算して 2.5 g) に 3 塩化ルテニウム ( $RuCl_3 \cdot nH_2O$  :  $Ru$  38% 含有) 0.66 g、硝酸コバルト ( $Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) 2.47 g、および硝酸マグネシウム ( $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) 6.36 g を用いて、実施例 4 と同じようにして、10 cc の含浸液を調製した。この含浸液、担体 I I を使用し、実施例 4 と同様の操作により、触媒 V を調製した。また、実施例 1 と同様の反応条件でオートサーマルリフォーミング反応を行った。触媒 V の組成、物性を表 2 に、反応結果を表 6 に示す。

### [実施例 6]

## (1) 合成ガスの製造

実施例 5 で得られた触媒 V を用い、水素／一酸化炭素の比が 2／1 である合成ガスの製造を行った。原料としてメタンを用い、酸素、スチー

ムおよび炭酸ガスの混合ガスによりオートサーマルリフォーミング反応を行った。反応条件を表5に、反応結果を表6に示す。

〔実施例7〕

実施例4で担体I Iのかわりに、市販の $\gamma$ -アルミナ担体I I Iを用い、含浸液量が30ccとなるよう添加する水の量を調整した以外は実施例4と同様に、触媒V I Iを得た。触媒V I Iの組成を表2に示す。

〔実施例8〕

実施例5で担体I Iのかわりに、市販の $\gamma$ -アルミナ担体I I Iを用い、含浸液量が30ccとなるように添加する水の量を調整した以外は実施例5と同様に、触媒V I I Iを得た。触媒V I I Iの組成を表3に示す。

〔比較例1〕

硝酸ニッケル ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 5.0gを水に溶かし、10ccの含浸液を調製し、この含浸液を $\alpha$ -アルミナ担体I Iに含浸させた後、実施例4と同様の方法で乾燥した。この含浸、乾燥を5回繰り返した。その後実施例4と同様の操作で触媒I Xを調製した。触媒I Xを用いて、実施例1と同様の反応条件でオートサーマルリフォーミング反応を行った。触媒I Xの性状等を表3に、反応結果を表6に示す。

〔比較例2〕

実施例4の含浸液の替わりに、3塩化ルテニウム ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ : Ru 38%含有) 0.66gを水に溶かして調製した含浸液10ccを用い、 $\alpha$ -アルミナ担体I I Iに含浸させた以外は実施例4と同様の操作で触媒Xを調製した。触媒Xを用いて、実施例1と同様の反応条件で炭酸ガスによる炭化水素の改質反応を行った。触媒Xの性状等を表3に、反応結果を表6に示す。

表 1 ジルコニア担体触媒の組成

触 媒 種	触媒 I	触媒 I I	触媒 I I I
実 施 例 番 号	実施例 1	実施例 2	実施例 3
担持金属 (重量%)			
ジルコニウム	—	—	—
ルテニウム	0. 5	0. 5	0. 5
コバルト	—	1. 0	1. 0
マグネシウム*	—	—	2. 0
ニッケル	—	—	—

\* マグネシウムはMgO換算重量

表2 アルミナ担体触媒の組成、物性

触 媒 種	触媒 I V	触媒 V	触媒 V I I
実 施 例 番 号	実施例 4	実施例 5, 6	実施例 7
担持金属 (重量%)			
ジルコニウム	5. 0	5. 0	5. 0
ルテニウム	0. 5	0. 5	0. 5
コバルト	1. 0	1. 0	1. 0
マグネシウム*	—	2. 0	—
ニッケル	—	—	—
物性			
比表面積 (m <sup>2</sup> / g)	1 3. 5	1 0. 4	
**細孔容積 (c c / g)	0. 2 6	0. 2 6	

\* ジルコニウム、マグネシウムは  $ZrO_2$ 、 $MgO$  換算重量

\*\* 金属担持前の担体の細孔容積

表 3 アルミナ担体触媒の組成

触 媒 種	触媒 V I I I	触媒 I X	触媒 X
実施例、比較例番号	実施例 8	比較例 1	比較例 2
担持金属 (重量%)			
ジルコニウム*	5. 0	—	—
ルテニウム	0. 5	—	0. 5
コバルト	1. 0	—	—
マグネシウム*	2. 0	—	—
ニッケル	—	1. 0	—

\* ジルコニウム、マグネシウムは  $ZrO_2$ 、 $MgO$  換算重量

\*\* 金属担持前の担体の細孔容積

表 4 脱硫ナフサの組成

(重量%)

分子中の炭素数	パラフィン	ナフテン	芳香族	合計
5	0. 4	0. 1	—	0. 5
6	1 2. 0	4. 3	0. 7	1 7. 0
7	3 4. 6	9. 6	4. 8	4 9. 0
8	1 3. 8	5. 2	4. 4	2 3. 4
9	7. 2	1. 8	0. 7	9. 7
1 0 以上	0. 2	0. 1	0. 1	0. 4
計	6 8. 2	2 1. 1	1 0. 7	1 0 0. 0
硫黄分	測定限界値以下 *			

\* 硫黄分の測定限界値は 2 0 p p b

表5 オートサーマルリフォーミング反応条件

項 目	実施例 1 他	実施例 6
原料	脱硫ナフサ	メタン
リフォーミングガス		
酸素/C	0. 4	0. 6
スチーム/C	2. 5	0. 6
炭酸ガス/C		0. 1 2
反応条件		
温度 (°C)	8 0 0	1, 0 0 0
圧力 (k g / c m <sup>2</sup> G)	1. 0	1. 0
質量空間速度 (h <sup>-1</sup> )		
(GHSV) **	4. 0	
(WHSV) ***		1 7, 0 0 0

\* リフォーミングガス組成は脱硫ナフサまたはメタン中の炭素原子に対する各ガスの分子の数で表わす。

\*\* 脱硫ナフサ供給量 { (重量/h<sup>-1</sup>) / 触媒重量} 。

\*\*\* メタンおよびリフォーミングガスの合計の供給量 { (重量/h<sup>-1</sup>) / 触媒重量} 。



表6 オートサーマルリフォーミング反応結果

	触媒名	H C 転化率% *	炭素蓄積量 **
実施例 1	I	84.0	0.2
実施例 2	II	88.4	0.1
実施例 3	III	96.1	***
実施例 4	IV	91.7	0.1
実施例 5	V	96.5	***
実施例 6	V	99.2	0.1
比較例 1	IX	75.2	1.0
比較例 2	X	77.8	0.7

\* H C 転化率% =  $\{1 - (\text{生成物中の炭化水素の炭素原子の数}) / (\text{原料中の炭化水素の炭素原子の数})\} \times 100$

\*\* 炭素蓄積量 = 10 時間反応後の触媒上への炭素蓄積量の相対値  
(比較例 1 の炭素蓄積量を 1.0 とする。)

\*\*\* 測定限界 (0.1) 以下

次に、炭酸ガスによる炭化水素の改質反応について詳しく説明する。

〔実施例 9〕

(1) 触媒調製

水酸化ジルコニウム 200 g を 500℃ で 1 時間焼成し、ジルコニア担体 I V を得た。この担体 I V を塩化ルテニウム水溶液に浸漬させたのち、80℃ に加熱しながら 1 時間攪拌し水分を蒸発させた。さらに、120℃ で 6 時間乾燥させた。その後、得られた乾燥物を 500℃ で 1 時間焼成した。これを 16 ～ 32 メッシュに粒径を整え触媒 X I とした。触媒 X I のルテニウム含有量は 0.5 重量% であった。触媒 X I の組成を表 7 に示す。

(2) 炭酸ガスによる炭化水素の改質

固定床流通式反応器に触媒 X I を充填し、メタンと炭酸ガスの 1 : 1 混合ガスを原料ガスとして、炭酸ガスによる炭化水素の改質反応を行った。改質反応の反応条件を表 10 に、反応結果を表 5 に示す。

〔実施例 10〕

実施例 9 で塩化ルテニウム水溶液の代わりに、塩化ルテニウム、硝酸コバルトを溶解させた水溶液を用いた以外は実施例 9 と同じ操作により、触媒 X I I を調製し、実施例 9 と同様の反応条件で炭酸ガスによる炭化水素の改質反応を行った。触媒 X I I の組成を表 7 に、反応結果を表 11 に示す。

〔実施例 11〕

実施例 9 で塩化ルテニウム水溶液の代わりに、塩化ルテニウム、硝酸コバルト、硝酸マグネシウムを溶解させた水溶液に以外は実施例 9 と同じ操作により、触媒 X I I I を調製し、実施例 9 と同様の反応条件で炭酸ガスによる炭化水素の改質反応を行った。触媒 X I I I の組成を表 7 に、反応結果を表 11 に示す。

## 〔実施例 12〕

## (1) 触媒調製

$\alpha$ -アルミナ粉末に水 20 重量%を加えニーダーで混合後、圧縮成形し、直径 5 mm、長さ 5 mm の円柱状成形体を得た。これを、100℃～300℃の燃焼炉排ガスで乾燥した後、1280℃で26時間焼成し、アルミナ担体VIを得た。

次にジルコニウムのオキシ塩化物 ( $ZrO(OH)Cl$ ) の水溶液 ( $ZrO_2$  に換算して 2.5 g) に 3 塩化ルテニウム ( $RuCl_3 \cdot nH_2O$  :  $Ru$  38% 含有) 0.66 g、および硝酸コバルト ( $Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) 2.47 g を溶解するまで1時間以上攪拌した。溶液の総量は 10 cc となりこれを含浸液とした。この含浸液を、上記担体V、50 g にポアフィリング法により含浸させた。これを120℃、5時間乾燥した。さらに、500℃で2時間焼成したのち、16～32メッシュに粒径を調整し、触媒XIVとした。触媒XIVの組成、物性を表8に示す。

## (2) 炭酸ガスによる炭化水素の改質

触媒XIVを用いて、実施例9と同様の炭化水素の改質反応を行った。

触媒XIVによる反応結果を表11に示す。

## 〔実施例 13〕

実施例12で用いた含浸液の代わりに、ジルコニウムのオキシ塩化物 ( $ZrO(OH)Cl$ ) の水溶液 ( $ZrO_2$  に換算して 2.5 g) に 3 塩化ルテニウム ( $RuCl_3 \cdot nH_2O$  :  $Ru$  38% 含有) 0.66 g、硝酸コバルト ( $Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) 2.47 g、および硝酸マグネシウム ( $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) 6.36 g を用いて、実施例12と同様にして調製した含浸液 10 cc を用いた以外は実施例12と同様の操作により、触媒XVを調製した。実施例9と同様の反応条件で炭酸

ガスによる炭化水素の改質反応を行った。触媒X Vの組成、物性を表8に、反応結果を表13に示す。

〔実施例14〕

実施例13で得られた触媒Vを用い、実施例9の反応条件での炭酸ガスによる炭化水素の改質反応のうち、メタンと炭酸ガスの1:1混合ガスを原料ガスとする替わりに、メタン、炭酸ガス、水蒸気の1:1:1混合ガスを原料ガスとして用いて炭化水素の改質反応を行った。改質反応の反応条件を表10に、反応結果を表11に示す。

〔実施例15〕

実施例12で担体Vのかわりに、市販の $\gamma$ -アルミナ担体VIを用い、含浸液の量が30ccとなるよう添加する水の量を調整した以外は実施例12と同様の操作で金属担持、乾燥、焼成を行い、触媒X V I Iを得た。触媒X V I Iの組成を表8に示す。

〔実施例16〕

実施例13で担体Vのかわりに、市販の $\gamma$ -アルミナ担体V I Iを用い、含浸液の量が30ccとなるように添加する水の量を調整した以外は実施例13と同様の方法で、触媒X V I I Iを得た。触媒X V I I Iの組成を表9に示す。

〔実施例17〕

実施例13で得られた触媒X Vを用い、実施例6の反応条件での炭酸ガスによる炭化水素の改質反応のうち、メタン、炭酸ガス、水蒸気の1:1:1混合ガスを原料ガスとする替わりに、メタン、炭酸ガス、水蒸気の3:3:4混合ガスを原料ガスとして用い、反応圧力を5 kg/cm<sup>2</sup> Gにあげて炭化水素の改質反応を行った。改質反応の反応条件を表10に、反応結果を表11に示す。

〔比較例3〕

実施例 12 で用いた含浸液の代わりに、硝酸ニッケル ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 5.0 g を水に溶かして調製した含浸液 10 c c を用い、この含浸液を  $\alpha$ -アルミナ担体 V に含浸させた後、実施例 12 と同様の方法で乾燥した。この含浸、乾燥を 5 回繰り返した。これ以外は実施例 12 と同様の操作で触媒 X I X を調製した。触媒 X I X を用いて、実施例 9 と同様の反応条件で炭酸ガスによる炭化水素の改質反応を行った。触媒 X I X の性状等を表 9 に、反応結果を表 11 に示す。

〔比較例 4〕

実施例 12 で用いた含浸液の代わりに、3 塩化ルテニウム ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  : Ru 38% 含有) 0.66 g を水に溶かして調製した含浸液 10 c c を用い、この含浸液を  $\alpha$ -アルミナ担体 V に含浸させた以外は実施例 12 と同様の操作で触媒 X を調製した。触媒 X X を用いて、実施例 9 と同様の反応条件で炭酸ガスによる炭化水素の改質反応を行った。触媒 X X の性状等を表 9 に、反応結果を表 11 に示す。

表7 ジルコニア担体触媒の組成

触 媒 種	触媒 X I	触媒 X II	触媒 X III
実施例 (改質反応) 番号	実施例 9	実施例 10	実施例 11
担持金属 (重量%)			
ジルコニウム	—	—	—
ルテニウム	0.5	0.5	0.5
コバルト	—	1.0	1.0
マグネシウム*	—	—	2.0
ニッケル	—	—	—

\* マグネシウムはMgO換算重量

表 8 アルミナ担体触媒の組成、物性

触 媒 種	触媒 XIV	触媒 XV	触媒 XVII
実施例 (改質反応) 番号	実施例 12	実施例 13, 14, 17	実施例 15
担持金属 (重量%)			
ジルコニウム	5.0	5.0	5.0
ルテニウム	0.5	0.5	0.5
コバルト	1.0	1.0	1.0
マグネシウム*	—	2.0	—
ニッケル	—	—	—
物性			
比表面積 ( $\text{m}^2 / \text{g}$ )	13.5	10.4	
**細孔容積 ( $\text{cc} / \text{g}$ )	0.26	0.26	

\* ジルコニウム、マグネシウムは  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgO}$  換算重量

\*\* 金属担持前の担体の細孔容積

表 9 アルミナ担体触媒の組成

触 媒 種	触媒 XVIII	触媒 XIX	触媒 XX
実施例、比較例番号	実施例 16	比較例 3	比較例 4
担持金属 (重量%)			
ジルコニウム*	5.0	—	—
ルテニウム	0.5	—	0.5
コバルト	1.0	—	—
マグネシウム*	2.0	—	—
ニッケル	—	1.0	—

\* ジルコニウム、マグネシウムは  $ZrO_2$ 、 $MgO$  換算重量

\*\* 金属担持前の担体の細孔容積



表 1 0 炭化水素の改質反応条件

項 目	実施例 9	実施例 14	実施例 17
原料ガス組成 (容量%)			
メタン	5 0	1 0 0 / 3	3 0
炭酸ガス	5 0	1 0 0 / 3	3 0
水蒸気		1 0 0 / 3	4 0
反応条件			
温度 (°C)	7 8 0	7 8 0	7 8 0
圧力 (k g / c m <sup>2</sup> G)	1 . 0	1 . 0	5 . 0
質量空間速度 (h <sup>-1</sup> ) (GHSV)	1 7 0 0 0	1 7 0 0 0	1 7 0 0 0

表 1 1 炭化水素の改質反応結果

	C O 収率 (モル%) *	
	反応 1 時間後	反応 1 0 時間後
実施例 9	8 0	7 7
実施例 1 0	8 5	8 3
実施例 1 1	8 5	8 5
実施例 1 2	8 5	8 3
実施例 1 3	8 5	8 5
実施例 1 4	8 5	8 5
実施例 1 7	8 1	8 1
比較例 3	7 8	6 0
比較例 4	7 5	6 8

\* (生成物中の C O のモル数) / (原料中の C O<sub>2</sub> + C H<sub>4</sub> のモル数)  
 × 1 0 0

### 産業上の利用分野

通常のニッケル担持アルミナ担体触媒やルテニウム担持触媒に較べ、本発明の触媒は脱硫ナフサのオートサーマルリフォーミング反応および炭酸ガスによる炭化水素の改質反応において高い転化率を示す。また本発明の触媒は、脱硫ナフサのオートサーマルリフォーミング反応においては、10時間反応を継続した後においても、本発明の触媒はコーク蓄積の少ないことを示す。さらに、本発明の触媒は炭酸ガスを含むリフォーミングガスを用いたメタンからの合成ガス製造にも適していることがわかる。また、本発明の触媒は、炭酸ガスによる炭化水素の改質反応において高い一酸化炭素収率を示す。また、長時間経過した後の反応においても本発明の触媒は上記改質反応一酸化炭素収率の低下は少なく、コーク蓄積の少ないことを示す。

## 請 求 の 範 囲

- 1 ルテニウムを担持したジルコニア担体からなるオートサーマルリフォーミング触媒。
- 2 ジルコニウムおよびルテニウムを担持した無機酸化物担体からなるオートサーマルリフォーミング触媒。
- 3 ルテニウム含有量が0.05～20重量%の範囲にある請求項1または2記載のオートサーマルリフォーミング触媒。
- 4 触媒中にさらに、コバルトおよび／またはマグネシウムを含有する請求項1～3のいずれかに記載のオートサーマルリフォーミング触媒。
- 5 コバルト含有量がコバルト／ルテニウムの原子比で0.01～30の範囲にある請求項4記載のオートサーマルリフォーミング触媒。
- 6 マグネシウム含有量がMgOに換算して0.5～20重量%の範囲にある請求項4または5記載のオートサーマルリフォーミング触媒。
- 7 無機酸化物担体がアルミナである請求項2～6のいずれかに記載のオートサーマルリフォーミング触媒。
- 8 担体であるアルミナが $\alpha$ -アルミナまたは $\gamma$ -アルミナである請求項7記載のオートサーマルリフォーミング触媒。
- 9 ジルコニウム含有量が $ZrO_2$ に換算して0.05～20重量%の範囲である請求項2～8のいずれかに記載のオートサーマルリフォーミング触媒。
- 10 ジルコニア担体に、ルテニウムを含む溶液、ルテニウムおよびコバルトを含む溶液、またはルテニウム、コバルトおよびマグネシウムを含む溶液を付着させたのち乾燥、焼成する請求項1または請求項3～6のいずれかに記載のオートサーマルリフォーミング触媒の製造方法。
- 11 無機酸化物担体に、ジルコニウムおよびルテニウムを含む溶液、

ジルコニウム、ルテニウムおよびコバルトを含む溶液、またはジルコニウム、ルテニウム、コバルトおよびマグネシウムを含む溶液を付着させたのち乾燥、焼成する請求項 2 ～ 9 のいずれかに記載のオートサーマルリフォーミング触媒の製造方法。

1 2 請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載のオートサーマルリフォーミング触媒を用いた水素または合成ガスの製造方法。

1 3 水素または合成ガスの製造原料が炭化水素である請求項 1 2 に記載の水素または合成ガスの製造方法。

1 4 炭化水素がメタン、液化石油ガス、ナフサ、灯油または軽油である請求項 1 3 に記載の水素または合成ガスの製造方法。

1 5 水素または合成ガスの製造原料がメタノール、エタノールまたはジメチルエーテルである請求項 1 2 に記載の水素または合成ガスの製造方法。

1 6 リフォーミングガスが酸素、スチームおよび炭酸ガスの混合ガスである請求項 1 2 ～ 1 5 のいずれかに記載の合成ガスの製造方法。

1 7 ルテニウムを担持したジルコニア担体からなる、炭酸ガスによる炭化水素改質用触媒。

1 8 ジルコニウムおよびルテニウムを担持した無機酸化物担体からなる、炭酸ガスによる炭化水素改質用触媒。

1 9 ルテニウム含有量が 0. 0 5 ～ 2 0 重量%の範囲にある請求項 1 7 または 1 8 記載の炭化水素改質用触媒。

2 0 触媒中にさらに、コバルトおよび／またはマグネシウムを含有する請求項 1 7 ～ 1 9 のいずれかに記載の炭化水素改質用触媒。

2 1 コバルト含有量がコバルト／ルテニウムの原子比で 0. 0 1 ～ 3 0 の範囲にある請求項 2 0 記載の炭化水素改質用触媒。

2 2 マグネシウム含有量が M g O に換算して 0. 5 ～ 2 0 重量%の範

図にある請求項 20 または 21 に記載の炭化水素改質用触媒。

23 無機酸化物担体がアルミナである請求項 18～22 のいずれかに記載の炭化水素改質用触媒。

24 担体成分であるアルミナが  $\alpha$ -アルミナまたは  $\gamma$ -アルミナである請求項 23 記載の炭化水素改質用触媒。

25 ジルコニウム含有量が  $ZrO_2$  に換算して 0.05～20 重量% の範囲である請求項 18～24 のいずれかに記載の炭化水素改質用触媒。

26 ジルコニア担体に、ルテニウムを含む溶液、ルテニウムおよびコバルトを含む溶液、またはルテニウム、コバルトおよびマグネシウムを含む溶液を付着させたのち乾燥、焼成する請求項 17 または請求項 19～22 のいずれかに記載の炭化水素改質用触媒の製造方法。

27 無機酸化物担体に、ジルコニウムを含む溶液、ジルコニウムおよびルテニウムを含む溶液、ジルコニウム、ルテニウムおよびコバルトを含む溶液、またはジルコニウム、ルテニウム、コバルトおよびマグネシウムを含む溶液を付着させたのち乾燥、焼成する請求項 18～25 のいずれかに記載の炭化水素改質用触媒の製造方法。

28 請求項 17～25 のいずれかに記載の炭化水素改質用触媒を用いた、炭酸ガスによる炭化水素の改質方法。

29 炭化水素がメタンである請求項 28 に記載の炭酸ガスによる炭化水素の改質方法。

30 請求項 17～25 のいずれかに記載の炭化水素改質用触媒を用いた、炭酸ガスによる天然ガスの改質方法。

31 請求項 17～25 のいずれかに記載の炭化水素改質用触媒を用いた、炭酸ガスおよびスチームの混合ガスによる炭化水素または天然ガスの改質方法。

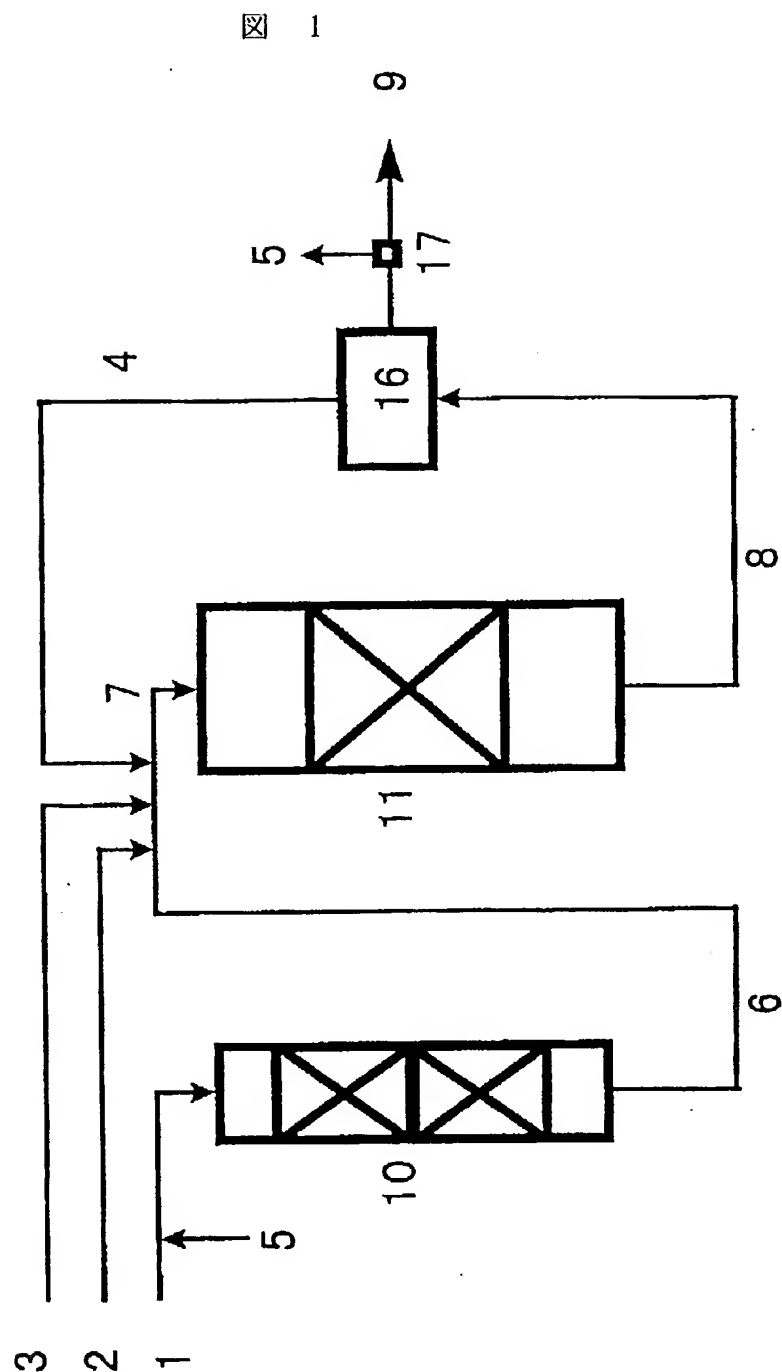


図 2

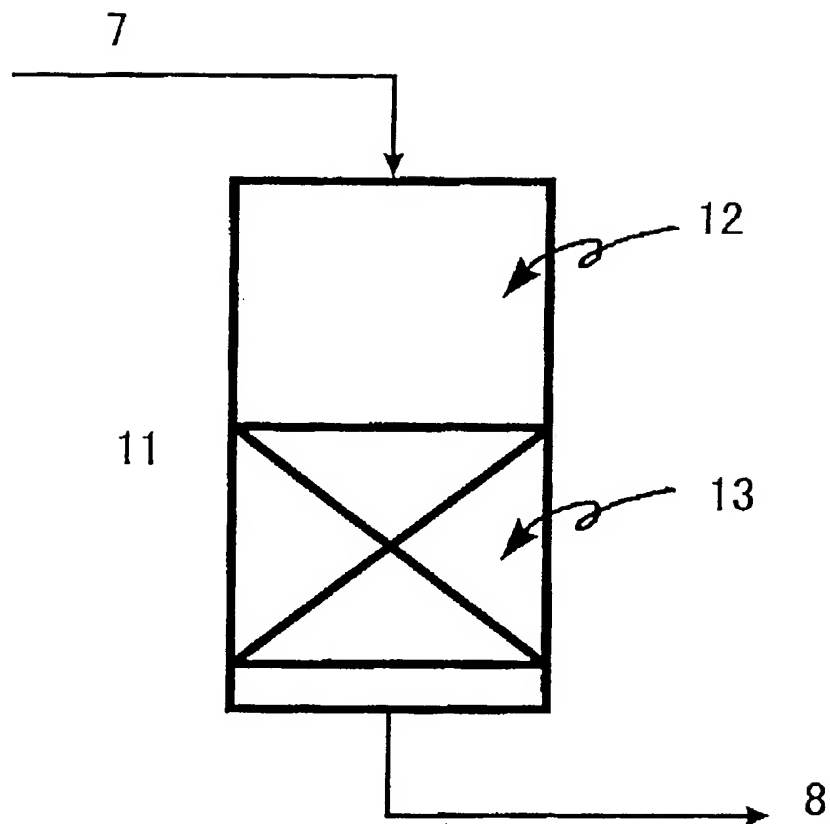
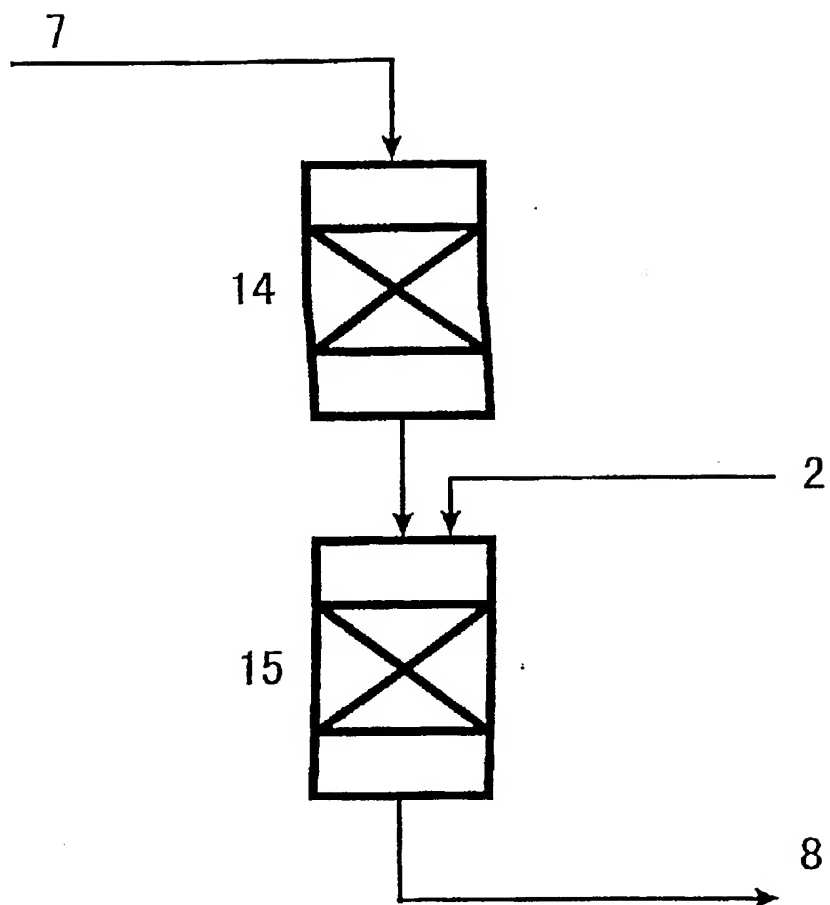
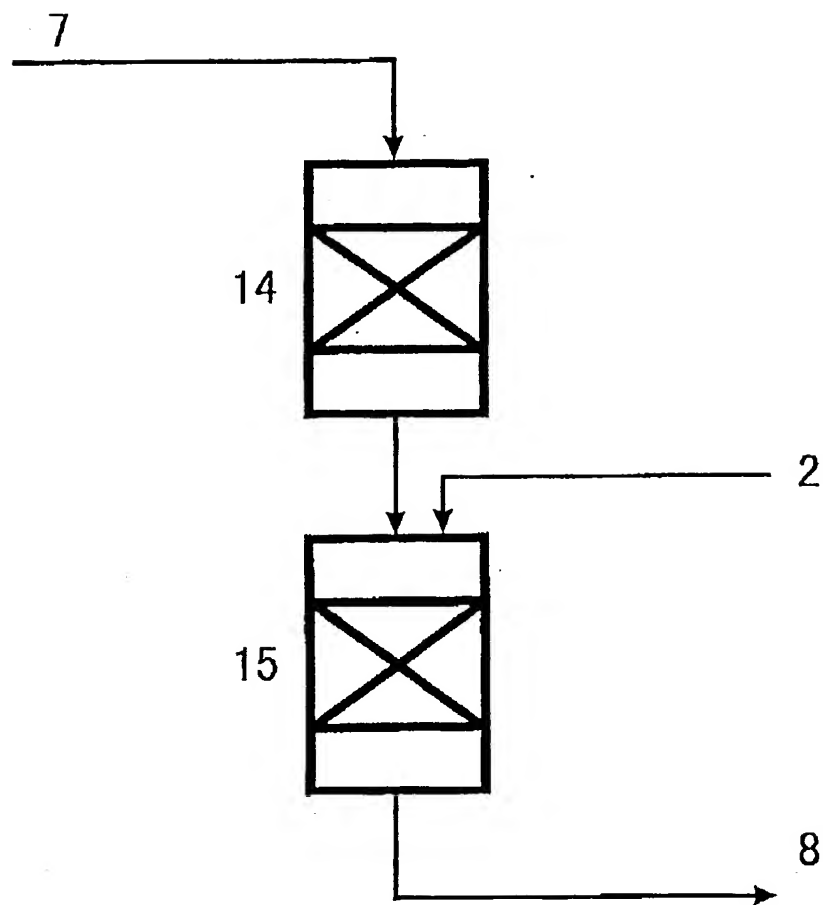


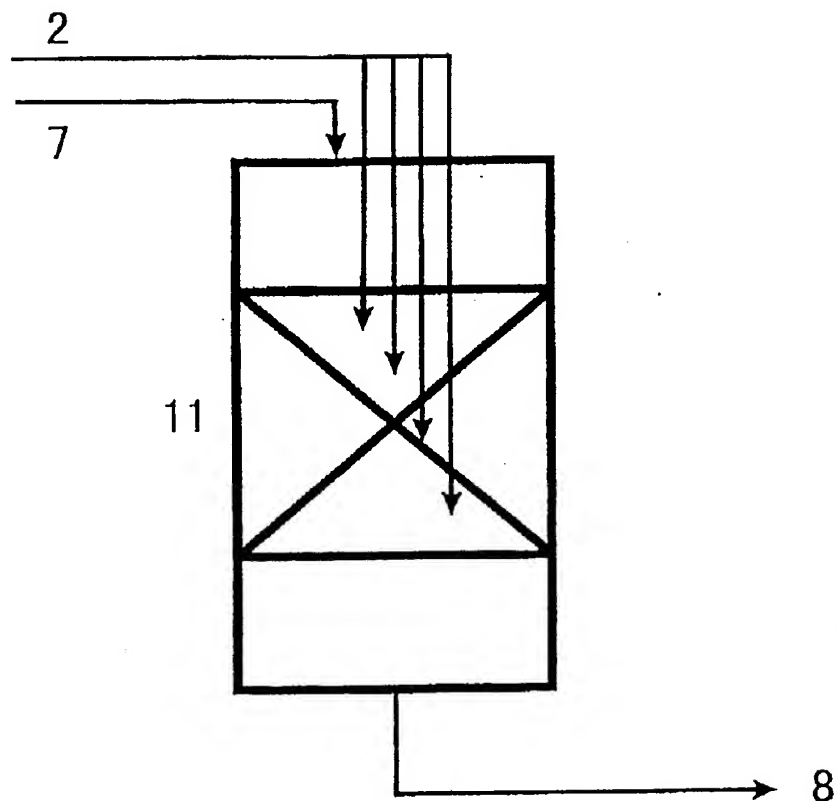


図 3



 4

☒ 5



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03002

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>6</sup> B01J23/46, 23/89, C01B3/40, C10K3/02  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>  Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>6</sup> B01J21/00-38/74, C01B3/40, C10K3/02  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-1999  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 59-97501, A (Engelhard Corp.), 5 June, 1984 (05. 06. 84), Full text & EP, 112613, A & US, 4844837, A & DE, 3382193, C & KR, 9109208, B & AU, 8319728, A	1-31
A	JP, 7-196301, A (Shell Internationale Research Maatschappij B.V.), 1 August, 1995 (01. 08. 95), Claims & EP, 656317, A	1-31
A	JP, 7-88376, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 4 April, 1995 (04. 04. 95), Claims ; Examples (Family: none)	1-31
A	JP, 5-261286, A (Nissan Girdler Catalyst Co., Ltd.), 12 October, 1993 (12. 10. 93), Claims (Family: none)	1-31
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 31 August, 1999 (31. 08. 99)		Date of mailing of the international search report 14 September, 1999 (14. 09. 99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/03002

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>8</sup> B01J 23/46, 23/89, C01B 3/40, C10K 3/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>8</sup> B01J 21/00-38/74, C01B 3/40, C10K 3/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1999年
日本国登録実用新案公報	1994-1999年
日本国実用新案掲載公報	1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 59-97501, A(エンゲルハート・コーポレーション)5. 6月. 1984 (05. 06. 84), 明細書全文&EP, 112613, A&US, 4844837, A&DE, 3382193, C&KR, 9109208, B&AU, 8319728, A	1-31
A	JP, 7-196301, A(シェル・インターナショナル・リサーチ・マーチャッ ピィ・ペー・ウィ)1. 8月. 1995(01. 08. 95), 特許請求の範囲&EP, 6 56317, A	1-31
A	JP, 7-88376, A(出光興産株式会社)4. 4月. 1995(04. 04. 95), 特許請求の範囲, 実施例の記載(ファミリーなし)	1-31

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 08. 99

国際調査報告の発送日

14.09.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝



4G

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 5-261286, A (日産ガードラー触媒株式会社) 12. 10月. 1993 (12. 10. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-31